

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 196 22 481 A 1

⑯ Int. Cl. 6:

C 08 F 4/642

C 08 F 4/646

C 08 F 10/00

⑯ Anmelder:

Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:

Fritze, Cornelia, Dr., 60529 Frankfurt, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

DE 44 06 964 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Geträgertes Katalysatorsystem, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Polymerisation von Olefinen

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft ein geträgertes Katalysatorsystem, das mindestens eine Metallocenkomponente, mindestens eine Cokatalysatorkomponente und mindestens ein modifiziertes anorganisches Oxid von Silizium, Aluminium oder Gemischen davon enthält, wobei das modifizierte Oxid mindestens eine der Gruppen Stickstoff, Fluor, Phosphor oder Schwefel enthaltende organische Silizium-Reste enthält.

DE 196 22 481 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10.97 702 050/118

18/24

DE 196 22 481 A 1

## Beschreibung

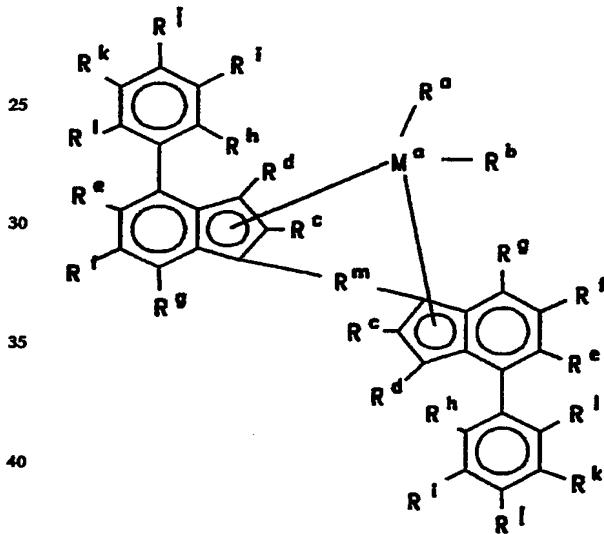
Die vorliegende Erfindung betrifft ein hochaktives geträgeretes Katalysatorsystem, das vorteilhaft bei der Olefinpolymerisation eingesetzt werden kann und ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie Polymere, die mit dem geträgereten Katalysatorsystem hergestellt werden.

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von löslichen, homogenen Katalysatorsystemen sind bekannt, bestehend aus einer Übergangsmetallkomponente vom Typ eines Metallocens und einer Cokatalysatorkomponente vom Typ eines Aluminoxans, einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung. Diese Katalysatoren liefern bei hoher Aktivität Polymere und Copolymere mit enger Molmassenverteilung.

Bei Polymerisationsverfahren mit löslichen, homogenen Katalysatorsystemen bilden sich starke Beläge an Reaktorwänden und Rührer aus, wenn das Polymer als Feststoff anfällt. Diese Beläge entstehen immer dann durch Agglomeration der Polymerpartikel, wenn Metallocen und/oder Cokatalysator gelöst in der Suspension vorliegen. Derartige Beläge in den Reaktorsystemen müssen regelmäßig entfernt werden, da diese rasch erhebliche Stärken erreichen, eine hohe Festigkeit besitzen und den Wärmeaustausch zum Kühlmedium verhindern. Weiterhin sind homogene Katalysatorsysteme nicht für die Herstellung von Polyolefinen in der Gasphase einsetzbar. Zur Vermeidung der Belagbildung im Reaktor sind geträgerete Katalysatorsysteme vorgeschlagen worden, bei denen das Metallocen und/oder die als Cokatalysator dienende Aluminiumverbindung auf einem anorganischen Trägermaterial fixiert werden.

Aus der EP-A-576970 ist ein Katalysatorsystem bekannt, das ein Metallocen der Formel

20



45 enthält, worin

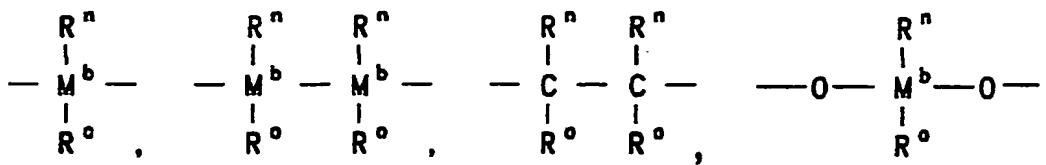
$M^a$  ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkyl-, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxy-, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryl-, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryloxy-, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl-, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkyl-, eine  $C_7-C_{40}$ -Alkylaryl-, eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenyl-, eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom bedeuten, die Reste  $R^c$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein

50 Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $-Nr^p_2$ ,  $-SR^p$ ,  $-OSiR^p_3$ ,  $-SiR^p_3$  oder  $-PR^p_2$ -Rest bedeuten, worin  $R^p$  ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe oder eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe ist,  $R^d$  bis  $R^l$  gleich oder verschieden sind und die für  $R^c$  genannten Bedeutungen besitzen, oder benachbarte Reste  $R^d$  bis  $R^l$  mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aromatische oder aliphatische Ringe bilden, oder die Reste  $R^c$  und  $R^h$  oder  $R^i$  mit den sie verbindenden Atomen einen aromatischen oder aliphatischen Ring bilden,  $R^m$

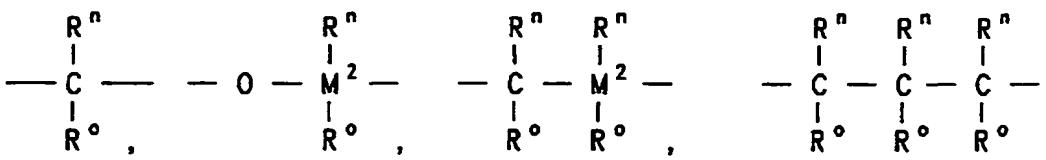
55

60

65



5



10

15

$\geq R^n$ ,  $\geq AIR^n$ ,  $-Ge-$ ,  $-Sn-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $\geq SO$ ,  $\geq NR^n$ ,  $\geq CO$ ,  $\geq PR^n$  oder  $\geq P(O)R^n$

20

ist, wobei  $R^n$  und  $R^o$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkyl-, eine  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkyl-, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxy-, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryl-, eine  $C_6-C_{10}$ -Fluoraryl-, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryloxy-, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl-, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkyl-, eine  $C_7-C_{40}$ -Alkylaryl-, eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenylgruppe bedeuten, oder  $R^n$  und  $R^o$  jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden und  $M^b$  Silizium, Germanium oder Zinn ist und einen geträgerten Cokatalysator enthält. Mit diesem geträgerten Katalysatorsystem wird isotaktisches Polypropylen mit einer Aktivität von 50 bis 540 kg PP/g Metallocen xh bei einem Al: Zr-Verhältnis von  $> 400 : 1$  erhalten.

30

In der EP-A-287666 wird ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators beschrieben, der aus einer Übergangsmetallverbindung, einem Aluminoxan, einer Organoaluminumverbindung mit einer anderen Kohlenwasserstoffgruppe als n-Alkylgruppen und einem anorganischen Träger, der mit einer Organometallverbindung oder einer halogenenthaltenen Siliconverbindung modifiziert sein kann, als feste Katalysatorkomponente besteht, wobei die Übergangsmetallverbindung angegeben wird durch die Formel

35

$R^q_k R^r_1 R^s_m R^t_n Me$ ,

40

worin  $R^q$  eine Cycloalkadienylgruppe bedeutet,  $R^r$ ,  $R^s$  und  $R^t$  gleich oder verschieden sind und jeweils eine Cycloalkadienylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkylgruppe, eine Arylalkylgruppe, ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom bedeuten, Me Zirkonium, Titan oder Hafnium bedeutet,  $k$  1, 2, 3 oder 4 ist,  $l$ ,  $m$  und  $n$  0, 1, 2 oder 3 sind und  $k+l+m+n=4$  ist. Die zur Modifizierung des anorganischen Trägers eingesetzten halogenhaltigen Siliconverbindungen werden angegeben durch die Formel

45

$SiY_d R^u_e (OR^v)_{4-d-e}$

50

worin Y ein Chlor- oder ein Bromatom bedeutet,  $R^u$  und  $R^v$  unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Aryl- oder eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten,  $d$  1 bis 4 und  $e$  0 bis 4 ist und  $d+e$  1 bis 4 ist. Mit diesem Verfahren werden Polymere mit guten Ausbeuten erhalten.

55

In EP-A-206794 werden zur chemischen Modifizierung der Hydroxylgruppen auf einer Trägeroberfläche beispielsweise  $SiCl_4$ , Chlorosilane wie Trimethylchlorosilan oder Dimethylaminotrimethylsilan genannt. Es wird eine gute Polymerisationsaktivität erhalten.

60

EP-A-553491 offenbart einen Katalysator für die Polymerisation von Olefinen bestehend aus einer geträgerten Übergangsmetallverbindung charakterisiert durch ein kohlenstoffverbrücktes biscyclopentadienylanaloges Ligandsystem und ein Aluminoxan. Die verwendete anorganische Trägerkomponente wird mit einer organischen oder anorganischen Verbindung modifiziert, um den Gehalt an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche zu reduzieren. Beispielsweise werden dazu Organoaluminium-, Organomagnesium- oder Organosiliconverbindungen wie Trimethylsilan oder Dimethylchlorosilan verwendet. Es werden Polymere in guten Ausbeuten und guter Pulvermorphologie erhalten.

65

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein geträgertes Katalysatorsystem mit besonders hoher Aktivität und ein umweltschonendes und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Polymeren bereitzustellen.

70

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch ein Geträgertes Katalysatorsystem gelöst, das mindestens eine Metallocenkomponente, mindestens eine Cokatalysatorkomponente und mindestens ein modifiziertes anorganisches Oxid von Silizium, Aluminium oder Gemischen davon enthält, wobei das modifizierte Oxid mindestens eine der Gruppen Stickstoff, Fluor, Phosphor oder Schwefel enthaltende organi-

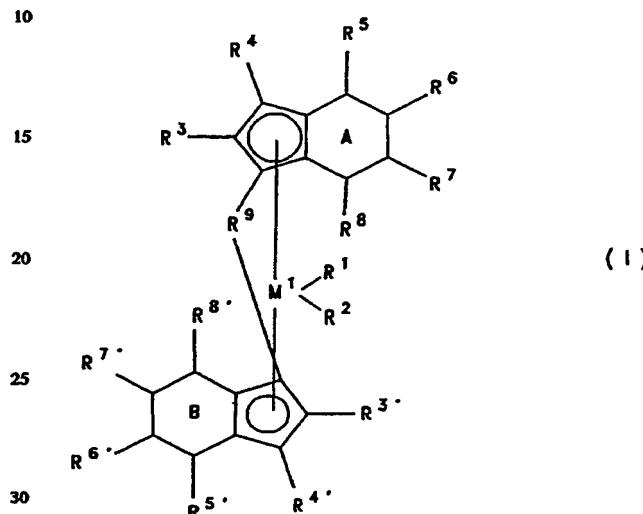
65

sche Silizium-Reste enthält.

Das Katalysatorsystem wird erfindungsgemäß hergestellt, in dem mindestens ein Metallocen und mindestens ein modifizierter Träger gemischt werden.

Als Metallocenkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann grundsätzlich jedes Metallocen 5 dienen. Das Metallocen kann sowohl verbrückt als auch unverbrückt sein und gleiche oder verschiedene Liganden aufweisen. Bevorzugt sind Metallocene der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente, wie Titan, Zirkonium oder Hafnium, besonders bevorzugt ist Zirkonium.

Es handelt sich bevorzugt um Metallocene der nachstehenden Formel I



worin

M<sup>1</sup> ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

35 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>—C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine NR<sup>12</sup><sub>2</sub>-Gruppe, wobei R<sup>12</sup> eine C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder C<sub>6</sub> bis C<sub>14</sub>-Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten,

36 R<sup>3</sup> bis R<sup>8</sup> und R<sup>3'</sup> bis R<sup>8'</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>—C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe, die linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, wie eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, C<sub>6</sub>—C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>-Aryalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub>—C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, bedeuten, oder benachbarte Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> und/oder R<sup>4'</sup> bis R<sup>8'</sup> mit den sie verbindenden Atomen 40 ein Ringsystem bilden,

R<sup>9</sup> eine Verbrückung bedeutet, bevorzugt

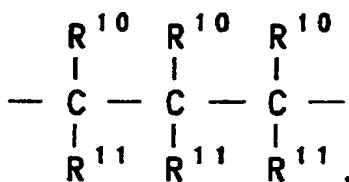
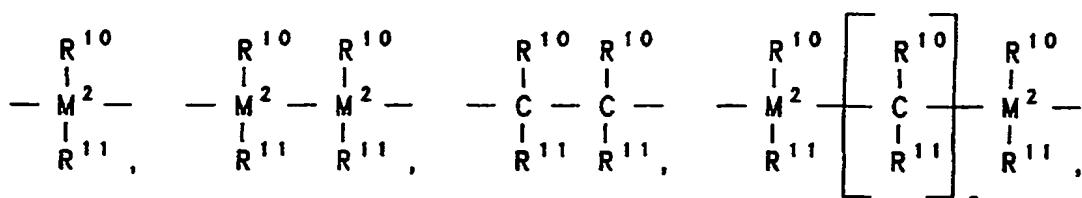
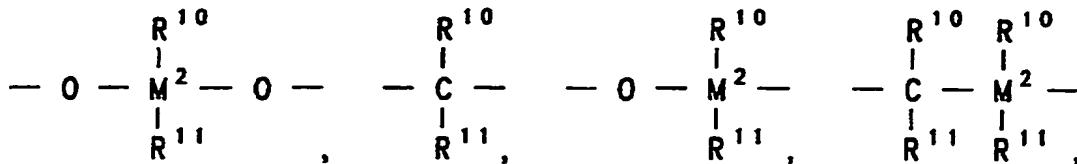
45

50

55

60

65



wobei R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C<sub>1</sub>–C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe ist wie eine C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>-Alkyl-, eine C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Fluoralkyl-, eine C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkoxy-, eine C<sub>6</sub>–C<sub>14</sub>-Aryl-, eine C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-Fluoraryl-, eine C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-Aryloxy-, eine C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>-Alkenyl-, eine C<sub>7</sub>–C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>–C<sub>40</sub>-Alkylaryl-, oder eine C<sub>8</sub>–C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden und a eine ganze Zahl von Null bis 18 ist, M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist, und die Ringe A und B gleich oder verschieden, gesättigt oder ungesättigt sind.

$R^9$  kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen.

**R'** kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpft. Die den Verbindungen I entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydroindenylanaloga sind ebenfalls von Bedeutung. In Formel I gilt bevorzugt, daß

Im Folgenden gilt:

$R^1$  und  $R^2$  gleich sind und für Methyl oder Chlor, insbesondere Chlor, stehen und  $R^9 = M^2 R^{10} R^{11}$  ist, worin  $M^2$  Silizium oder Germanium ist und  $R^{10}$  sowie  $R^{11}$  eine  $C_1 - C_{20}$ -Kohlenwasserstoffgruppe, wie  $C_1 - C_{10}$ -Alkyl oder  $C_6 - C_{14}$ -Aryl ist.

$R^5$  und  $R^6$  bevorzugt gleich oder verschieden sind und eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_7-C_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7-C_{10}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $C_8-C_{10}$ -Arylalkenylgruppe bedeuten. 45

Die Indenyl- bzw. Tetrahydroindenylgruppen der Metallocene der Formel I sind bevorzugt in 2-, 2,4-, 4,7-, 2,6-, 2,4,6-, 2,5,6-, 2,4,5,6- und 2,4,5,6,7-Stellung, insbesondere in 2,4-Stellung, substituiert. Bevorzugte Substituenten sind eine  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe wie z. B. Methyl, Ethyl oder Isopropyl oder eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe wie Phenyl, Naphthyl oder Mesityl. Die 2-Stellung ist bevorzugt durch eine  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl substituiert.

Besonders bevorzugt sind Zirconocene, die Tetrahydroindenylide und Indenylide als Liganden tragen.

Von besonderer Bedeutung sind weiterhin Metallocene der Formel I, bei denen die Substituenten in 4- und 5-Stellung der Indenylreste ( $R^5$  und  $R^6$  sowie  $R^{5'}$  und  $R^{6'}$ ) zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, bevorzugt einen Sechsring. Dieses kondensierte Ringsystem kann ebenfalls durch Reste in der Bedeutung von  $R^3$  –  $R^8$  substituiert sein. Beispielsweise für solche Verbindungen I ist Dimethylisilandyl-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid zu nennen.

Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, die in 4-Stellung eine  $C_6-C_{20}$ -Arylgruppe und in 2-Stellung eine  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe tragen. Beispielhaft für solche Verbindungen der Formel I ist 60 Dimethylsilanilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid.

Beispiele für die Metallocenkomponeute des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind:

## Beispiel für die Metallocenkomponente des Dimethylsilanidylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

### Dimethylsilanediylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

## Dimethylsilanilyl-bis(4-phenyl-indenyl)-zirkonium-dichlorid

## Dimethylsilanilyl bis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

## Dimethylsilandiybis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

### Dimethylisilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-p henyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 5 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4- $\alpha$ -acenaphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 10 Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 15 Dimethylsilanediylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-5-tert-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 20 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 25 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 1,2-Ethandiylibis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 30 1,4-Butandiylibis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 1,2-Ethandiylibis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 1,4-Butandiylibis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 1,4-Butandiylibis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 1,2-Ethandiylibis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 35 1,2-Ethandiylibis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 1,2-Ethandiylibis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 1,4-Butandiylibis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Bis(butylcyclopentadienyl)Zr + CH<sub>2</sub>CHCHCH<sub>2</sub>B<sup>-</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 Bis(methylindenyl)Zr + CH<sub>2</sub>CHCHCH<sub>2</sub>B<sup>-</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 40 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)Zr + CH<sub>2</sub>CHCHCH<sub>2</sub>B<sup>-</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 1,2-Ethandiylibis(2-methyl-indenyl)Zr + CH<sub>2</sub>CHCHCH<sub>2</sub>B<sup>-</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 1,4-Butandiylibis(2-methyl-indenyl)Zr + CH<sub>2</sub>CHCHCH<sub>2</sub>B<sup>-</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)Zr + CH<sub>2</sub>CHCHCH<sub>2</sub>B<sup>-</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)Zr + CH<sub>2</sub>CHCHCH<sub>2</sub>B<sup>-</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 45 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)Zr + CH<sub>2</sub>CHCHCH<sub>2</sub>B<sup>-</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)Zr + CH<sub>2</sub>CHCHCH<sub>2</sub>B<sup>-</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-indenyl)Zr + CH<sub>2</sub>CHCHCH<sub>2</sub>B<sup>-</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 Dimethylsilanediylbis(indenyl)Zr + CH<sub>2</sub>CHCHCH<sub>2</sub>B<sup>-</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 Dimethylsilanediyl(tert-Butylamido)(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid  
 50 [Tris(pentafluorophenyl)(cyclopentadienyliden)borato](cyclopentadienyl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dienylzirkonium  
 Dimethylsilanediyl-[tris(pentafluorophenyl)(2-methyl-4-phenylindenyliden)borato](2-methyl-4-phenylindenyl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dienylzirkonium  
 Dimethylsilanediyl-[tris(trifluoromethyl)(2-methylbenzindenyliden)borato](2-methylbenzindenyl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dienylzirkonium  
 55 Dimethylsilanediyl-[tris(pentafluorophenyl)(2-methyl-indenyliden)borato](2-methyl-indenyl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dienylzirkonium  
 Dimethylsilanediyl(indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediyl(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 60 Dimethylsilanediyl(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediyl(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediyl(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediyl(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediyl(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 65 Dimethylsilanediyl(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediyl(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediyl(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediyl(2-methyl-4- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilanediylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-4- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Methyl(phenyl)silanediylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Besonders bevorzugt sind:  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid.

Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel I sind in Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63-67 und der dort zitierten Dokumente beschrieben.

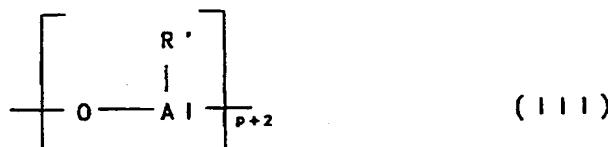
Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen Cokatalysator.

Die Cokatalysatorkomponente, die erfindungsgemäß im Katalysatorsystem enthalten sein kann, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt.

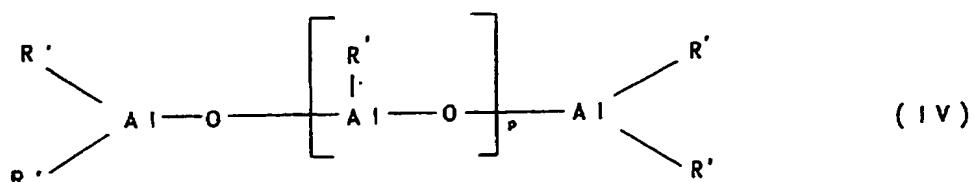
Als Aluminoxan wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel II

$(R'AlO)_p$  (II)

verwendet. Aluminoxane können beispielsweise cylisch wie in Formel III



oder linear wie in Formel IV





Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,  
 Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,  
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder  
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat.

5  
 Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder N, N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

10  
 Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und mindestens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.

15  
 Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-Verbindungen wie 7,8-Dicarbaundecaboran(13), Undecahydrid-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran,

Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbanonaboran,

20  
 Tri(butyl)ammoniumundecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaboran,  
 4-Carbanonaboran(14)Bis(tri(butyl)ammonium)nonaborat,  
 Bis(tri(butyl)ammonium)dicarboran,  
 Bis(tri(butyl)ammonium)dodecarboran,  
 Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorodecarboran,

25  
 Tri(butyl)ammonium-1-carbadecaborate,  
 Tri(butyl)ammonium-1-carbadodecarborate,  
 Tri(butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,  
 Tri(butyl)ammoniumumbis(nonahydrid-1,3-dicarbonnonaborat)cobaltate(III),  
 Tri(butyl)ammoniumumbis(undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat)ferrat(III) von Bedeutung.

30  
 Die Trägerkomponente des erfundungsgemäßen Katalysatorsystems ist ein modifizierter organischer oder anorganischer Träger, bevorzugt wird mindestens ein anorganisches Oxid, das an seiner Oberfläche reaktive Gruppen, wie OH-Gruppen besitzt, mit einer N-, F-, P- und/oder S-enthaltenen Substanz umgesetzt. Ein anorganisches Oxid kann beispielsweise  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  sein.

35  
 Insbesondere bevorzugt ist Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid. Der modifizierte Träger weist eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt von 150 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt von 200 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$  auf. Die mittlere Partikelgröße des Trägers ist von 1 bis 500  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 5 bis 350  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 10 bis 200  $\mu\text{m}$ . Das Porenvolumen des Trägers ist von 0,5 bis 4,0  $\text{ml/g}$ , bevorzugt von 1,0 bis 3,5  $\text{ml/g}$ , ganz besonders bevorzugt von 1,2 bis 3  $\text{ml/g}$ . Die poröse Struktur des Trägers bewirkt einen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) im Trägerpartikels, des Trägermaterials oder des Träger-Formkörpers.

40  
 Die Form der Poren ist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren sind durch kleine Porenöffnungen miteinander zum Teil verbunden. Der Poredurchmesser beträgt etwa 2 bis 100 nm.

45  
 Die Partikelform des porösen Trägers ist abhängig von der Modifizierung und kann irregulär oder sphärisch sein. Die Träger-Teilchengrößen können z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

50  
 Der erfundungsgemäße modifizierte Träger wird aus der Umsetzung eines oder mehrerer anorganischer Oxide erhalten, bevorzugt Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid mit einer bevorzugt siliziumorganischen Verbindung, die N-, F-, P- und/oder S-Gruppen enthält. Diese Verbindung reagiert mit den reaktiven Gruppen auf der Oberfläche des Trägers, bevorzugt mit OH-Gruppen. Dadurch wird erreicht man eine Reduzierung des Anteils der für das katalytisch aktive System desaktivierenden OH-Gruppen auf der Oberfläche des Trägers und somit eine Aktivitätssteigerung des Katalysatorsystems.

55  
 Der erfundungsgemäße Träger wird bei 100°C bis 800°C bei 0,01 bar bis 0,001 bar oder bei 100°C bis 800°C im Inertgasstrom für 5–45 h getrocknet, um physisorbiertes Wasser zu entfernen. Das so getrocknete Trägermaterial wird mit mindestens einer siliziumorganischen Verbindung der Formel VI umgesetzt.



60  
 worin  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe, wie zum Beispiel eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Alkylgruppe,  $\text{C}_2$ – $\text{C}_{20}$ -Alkenylgruppe, eine  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{30}$ -Arylgruppe, eine  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{30}$ -Arylalkylgruppe, eine  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{30}$ -Arylalkenylylgruppe, eine  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{30}$ -Alkylarylylgruppe, eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Alkenyloxygruppe,  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{30}$ -Aryloxygruppe,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Alkoxyalkylgruppe,  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{30}$ -Alkylaryloxygruppe,  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{30}$ -Arylalkyloxygruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe oder ein Wasserstoffatom bedeuten und w, x, y, z 0, 1, 2, 3 oder 4 und  $w+x+y+z$  gleich 4 ist und mindestens einer der Reste  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$  eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Amino-, Phosphino-, Thiol- oder halogenhaltige Gruppe, wie zum Beispiel eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Aminogruppe, eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Alkylaminogruppe,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Alkylaminoalkylgruppe, eine  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{20}$ -Arylaminogruppe,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Phosphinogruppe, eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Alkylphosphinogruppe,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Alkylphosphinoalkylgruppe, eine  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{20}$ -Arylphosphinogruppe, eine Thiolgruppe, eine  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{20}$ -Arylthiolgruppe, eine  $\text{C}_2$ – $\text{C}_{20}$ -Alkenylthiolgruppe, eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Alkylthiolgruppe, eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Alkylothioalkylgruppe, eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Alkylthioarylgruppe, eine  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{20}$ -Arylthioalkenylylgruppe, ein Fluoratom, eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Fluoroalkylgruppe, eine  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{20}$ -Fluoroarylgruppe oder eine  $\text{C}_2$ – $\text{C}_{20}$ -Fluoroalkenylylgruppe ist und wobei einer der Reste  $\text{R}^{13}$  bis  $\text{R}^{16}$  zwei siliziumorganische Einheiten verbrücken kann.

65  
 In Formel VI gilt bevorzugt  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine

$C_1-C_{20}$ -Alkylgruppe,  $C_2-C_{20}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_5-C_{30}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_5-C_{30}$ -Arylalkenylgruppe, eine  $C_1-C_{20}$ -Alkyloxygruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe oder ein Wasserstoffatom bedeuten und  $w, x, y, z$  0, 1, 2, 3 oder 4 und  $w+x+y+z$  gleich 4 ist und mindestens einer der Reste  $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$  eine  $C_1-C_{20}$ -Amino-, Phosphino-, Thiol- oder Halogenhaltige Gruppe, wie zum Beispiel eine  $C_1-C_{20}$ -Alkylamino-  
5 gruppe,  $C_1-C_{20}$ -Alkylaminoalkylgruppe, eine  $C_5-C_{20}$ -Arylaminogruppe, eine  $C_1-C_{20}$ -Alkylphosphinogruppe,  $C_1-C_{20}$ -Alkylophosphinoalkylgruppe, eine  $C_5-C_{20}$ -Arylphosphinogruppe, eine  $C_5-C_{20}$ -Arylthiolgruppe, eine  $C_2-C_{20}$ -Alkenylthiolgruppe, eine  $C_1-C_{20}$ -Alkylthiolgruppe, eine  $C_1-C_{20}$ -Alkylthioalkylgruppe, eine  $C_1-C_{20}$ -Alkylthioarylgruppe, eine  $C_5-C_{20}$ -Arylthioalkenylgruppe, ein Fluoratom, eine  $C_1-C_{20}$ -Fluoroalkylgruppe oder eine  $C_5-C_{20}$ -Fluoroarylgruppe ist.  
10 In Formel VI gilt ganz besonders bevorzugt  $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine  $C_1-C_{20}$ -Alkylgruppe,  $C_2-C_{20}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_1-C_{20}$ -Alkyloxygruppe, ein Halogenatom, oder ein Wasserstoffatom bedeuten und  $w, x, y, z$  0, 1, 2, 3 oder 4 und  $w+x+y+z$  gleich 4 ist und mindestens einer der Reste  $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$  eine thiolhaltige Gruppe, wie zum Beispiel eine  $C_5-C_{20}$ -Arylthiolgruppe, eine  $C_2-C_{20}$ -Alkenylthiolgruppe, eine  $C_1-C_{20}$ -Alkylthiolgruppe, eine  $C_1-C_{20}$ -Alkylthioalkylgruppe, eine  $C_1-C_{20}$ -Alkylthioarylgruppe oder eine  $C_5-C_{20}$ -Arylthioalkenylgruppe ist.  
15 Beispiele für die erfindungsgemäße Siliziumorganische Verbindung sind

3,3,3-Trifluoropropyltrichlorosilan  
1H, 1H, 2H, 2H, -Perfluorodecyltrichlorosilan  
1H, 1H, 2H, 2H, -Perfluorooctyltrichlorosilan  
20 2-(Diphenylphosphino)ethyltriethoxsilan  
3-Aminopropyldimethylmethoxysilan  
4-Aminobutyldimethylmethoxysilan  
(Heptafluoroisopropoxy)propylmethyldichlorosilan  
Bis(3-(Triethoxysilyl)propyl)amin  
25 Bis-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylendiamin  
Methylthioldimethylmethoxysilan  
3-Propyl-thioltrimethoxysilan  
3-Propyl-thioltrioctoxysilan  
2-Ethyl-thioltriethoxysilan  
30 3-Diethylaminopropyltrimethoxysilan  
N,N-Dimethyl-3-aminopropyltriethoxysilan  
3-(2-Imidazolin-1-yl)propyltriethoxysilan  
N,N-Dibutyl-4-aminobutyltrimethoxysilan  
N-Hexyl-N-methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan  
35 Ethylthiolmethyldiethoxysilan  
6-Hexylthioltriethoxysilan  
8-Octylthiolmethyldimethoxysilan  
Bis(3-propylthiol)-diethoxysilan  
Methylthiolmethyldimethoxysilan

40 Die Modifizierung des Trägers erfolgt in der Weise, daß man das Trägermaterial in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Dichlormethan, suspendiert und zu dieser Suspension eine Lösung der siliziumorganischen Verbindung langsam zutropfen läßt und bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels für mehrere Stunden reagieren läßt. Bei Raumtemperatur wird das nun modifizierte Trägermaterial mittels Filtration, Waschen und Trocknung nachbehandelt. Die Trocknung erfolgt bei 20 bis 140°C und 0.01 bis 0.001 bar. Die Reaktionstemperatur beträgt bevorzugt -20 bis + 150°C, insbesondere 40 bis 150°C. Die Reaktionszeit beträgt 1 bis 36 Stunden, bevorzugt 1-3 Stunden. Es wird vorzugsweise im äquimolaren Bereich bezüglich des Gehalts an reaktiven Gruppen auf der Oberfläche des Trägermaterials gearbeitet. Die Reaktion wird unter Inertbedingungen durchgeführt.

45 Man erhält einen erfindungsgemäß modifizierten Träger, der dadurch charakterisiert ist, daß dessen Anteil an reaktiven Gruppen auf der Trägeroberfläche, die für die Metallocenkomponente des erfindungsgemäßen Katalysators ein Gift darstellen können, durch die zuvor beschriebene Behandlung reduziert worden ist. Erfindungsgemäß beschreibt der Ausdruck modifizierter Träger, einen Träger, der wie vorstehend beschrieben behandelt worden ist. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird die modifizierte Trägerkomponente mit mindestens einer Metallocen- und bevorzugt mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt in einem geeigneten Lösungsmittel wie Pentan, Heptan, Toluol, Dichlormethan oder Dichlorbenzol, in dem die inertisierte Trägerkomponente suspendiert wird und mit einer Lösung der Metallocen- und Cokatalysatorkomponente vermischt wird oder bevorzugt so, daß 110 bis 370% des Porenvolumens der Trägerkomponente als Lösung der Metallocen- und Cokatalysatorkomponente insgesamt zugegeben werden. Die Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird bei -20 bis 150°C, bevorzugt bei 20 bis 50°C und einer Kontaktzeit zwischen 15 Minuten und 25 Stunden, bevorzugt zwischen 15 Minuten und 15 Stunden durchgeführt.

50 Man erhält das erfindungsgemäße Katalysatorsystem mit einem Metallocengehalt, bevorzugt Zirkoniumgehalt von 0.001 bis 2 mmol Zr/gTräger, bevorzugt von 0.01 bis 0.5 mmol Zr/gTräger, besonders bevorzugt 0.01 bis 0.1 mmol Zr/gTräger. Wird mindestens ein Aluminoxan als Cokatalysatorkomponente verwendet liegt das Aluminium/Zirkoniumverhältnis zwischen 50 : 1 und 1000 : 1 (Al : Zr), bevorzugt von 100 : 1 bis 700 : 1 (Al:Zr). Werden Borverbindungen als Cokatalysatorkomponente verwendet liegt das Bor/Zirkoniumverhältnis im Bereich von 1 : 1 bis 50 : 1 (B : Zr), bevorzugt von 1 : 1 bis 10 : 1 (B:Zr).

55 Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem werden Polymere, wie Polypropylen mit hoher Stereo- und

Regiospezifität in außerordentlich hoher Aktivität erhalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalystsysteins, enthaltend mindestens einen modifizierten Träger. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Bevorzugt werden Olefine der Formel  $R^{17}-CH=CH-R^{18}$  polymerisiert, worin  $R^{17}$  und  $R^{18}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen, bedeuten, und  $R^{17}$  und  $R^{18}$  zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen oder Norbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Ethen oder Propen homopolymerisiert, oder Ethen mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 3 bis 20 C-Atomen, wie Propen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien oder Norbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymeren sind Ethen/Propen-Copolymeren und Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Copolymere.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von -60 bis 250°C, besonders bevorzugt 50 bis 200°C, durchgeführt. Der Druck beträgt bevorzugt 0,5 bis 2000 bar, besonders bevorzugt 5 bis 64 bar.

Die Polymerisationszeit beträgt von 10 Minuten bis 10 Stunden, bevorzugt von 30 Minuten bis 120 Minuten.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Bevorzugt enthält das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Katalysatorsystem eine Übergangsmetallverbindung der Metallocenkomponente. Es können auch Mischungen zweier oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen der Metallocenkomponente eingesetzt werden, beispielsweise zur Herstellung von Polyolefinen mit breiter oder multimodaler Molmassenverteilung und sogenannten Reaktorblends.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Das geträgte Katalysatorsystem kann als Pulver oder noch mit Lösemittel behaftet in einem inerten Suspensionsmittel wieder resuspendiert werden. Die Suspension kann in das Polymerisationssystem eingeführt werden.

Vor der Zugabe des erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsystems in das Polymerisationssystem ist eine Reinigung des Olefins mit einer Aluminiumalkylverbindung, wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium, Isopropylaluminium oder Aluminoxane oder Boralkyl und -arylverbindungen zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt. Wird diese Reinigung im Polymerisationssystem selbst durchgeführt, wird die Aluminiumalkylverbindung in einer Konzentration von 0,01 bis 100 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 0,1 bis 10 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

Dabei wird das Katalysatorsystem in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$ , besonders bevorzugt  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro dm<sup>3</sup> Lösemittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen angewendet.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inerts Lösemittel verwendet. Es wird beispielsweise in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff gearbeitet; als solcher sei beispielsweise Propan, Butan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt. Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktion benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind insbesondere zur Herstellung von Formkörpern wie Folien, Platten oder Großhohlkörpern wie beispielsweise Rohre geeignet.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem wird eine Katalysatoraktivität von 100 bis 350 kg PP/g Metallocen xh bei einem Cokatalysator: Metallocen-Verhältnis < 400 : 1 erreicht. Die erfindungsgemäßen Polymere weisen Schmelzpunkte von 143 bis 165°C auf.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiele

#### Allgemeine Angaben

Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündigem Sieden über einem geeigneten Trockenmittel und anschließender Destillation unter Argon

absolutiert. Als sphärische, poröse Trägermaterialien wurden Silicas eingesetzt wie MS-Typen der Fa. PQ Corporation, ES- oder EP-Typen der Fa. Crosfield, oder Silica-Typen 948, 952, 955 der Fa. Grace Davisson oder ähnliche. Die Verbindungen wurden mit  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR und IR-Spektroskopie charakterisiert.

5

### Beispiel 1

#### Modifizierung des Trägermaterials

10 50 g  $\text{SiO}_2$  (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei  $140^\circ\text{C}$  und 10 mbar) wurden in 260 ml Toluol suspendiert und tropfenweise unter Röhren langsam mit 25 g Mercaptotripropyl(trimethoxy)silan versetzt. Unter Rückfluß wurde diese Mischung 20 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert. Der Feststoff wurde dreimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Ölumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

#### Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems

15 20 Eine Lösung von 10 mg (0,016 mmol) Dimethylsilanildibis(2-methyl-4-phenylenenyl)zirkoniumdichlorid mit 1  $\text{cm}^3$  30%iger (4,81 mmol) Methylalumininoxanlösung in Toluol wird mit 1 g des modifizierten Trägermaterials, resuspendiert in 5 ml Toluol, vermischt. Die Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Ölumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz entfernt. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurde in Toluol resuspendiert.

#### Polymerisation

25 30 Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 3 cm<sup>3</sup> Triisobutylaluminium (pure 12 mmol) mit 30 cm<sup>3</sup> Hexan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei  $30^\circ\text{C}$  15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  aufgeheizt ( $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei  $60^\circ\text{C}$  gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propyleins. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 3,3 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 330 kg PP/g Metallocen xh.

### Beispiel 2

#### Modifizierung des Trägermaterials

35 40 10 g  $\text{SiO}_2$  (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei  $140^\circ\text{C}$  und 10 mbar) wurden in 60 ml Toluol suspendiert und tropfenweise unter Röhren langsam mit 3,8 g Mercaptomethyl(diethoxy)methylsilan versetzt. Unter Rückfluß wurde diese Mischung 20 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert. Der Feststoff wurde dreimal mit je 20 ml Methanol gewaschen und im Ölumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

#### Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems

45 Eine Lösung von 10 mg (0,016 mmol) Dimethylsilanildibis(2-methyl-4-phenylenenyl)zirkoniumdichlorid mit 1  $\text{cm}^3$  30%iger (4,81 mmol) Methylalumininoxanlösung in Toluol wird mit 1 g des modifizierten Trägermaterials, resuspendiert in 5 ml Toluol, vermischt. Die Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Ölumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz entfernt. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurde in Toluol resuspendiert.

#### Polymerisation

50 55 Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 3 cm<sup>3</sup> Triisobutylaluminium (pur, 12 mmol) mit 30 cm<sup>3</sup> Hexan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei  $30^\circ\text{C}$  15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  aufgeheizt ( $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei  $60^\circ\text{C}$  gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propyleins. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 2,9 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 290 kg PP/g Metallocen xh.

### Beispiel 3

#### Modifizierung des Trägermaterials

65 10 g  $\text{SiO}_2$  (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei  $140^\circ\text{C}$  und 10 mbar) wurden in 60 ml Toluol suspendiert und tropfenweise unter Röhren langsam mit 4,8 g Mercaptotripropylmethyl(dimethoxy)silan versetzt. Unter Rückfluß wurde diese Mischung 20 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert. Der Feststoff wurde dreimal mit je 20 ml Methanol gewaschen und im Ölumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

## Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems

Eine Lösung von 10 mg (0,064 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyldienyl)zirkoniumdichlorid mit 1 cm<sup>3</sup> 30%iger (19,23 mmol) Methylaluminodoxanlösung in Toluol wird mit 1 g des modifizierten Trägermaterials, resuspendiert in 5 ml Toluol, vermischt. Die Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann wurde das Lösungsmittel im Ölumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz entfernt. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurde in Toluol resuspendiert. 5

## Polymerisation

Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 3 cm<sup>3</sup> Triisobutylaluminium (pur, 12 mmol) mit 30 cm<sup>3</sup> Hexan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propyleins. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 3,1 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 310 kg PP/g Metallocen xh. 10 15 15

## Vergleichsbeispiel

20

## Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems

Eine Lösung von 10 mg (0,016 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyldienyl)zirkoniumdichlorid mit 1 cm<sup>3</sup> 30%iger (4,81 mmol) Methylaluminodoxanlösung in Toluol wird mit 2 g SiO<sub>2</sub> (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei 140°C und 10 mbar), suspendiert in 15 ml Toluol, vermischt. Die Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann wurde das Lösungsmittel im Ölumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz entfernt. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurde in Toluol resuspendiert. 25

## Polymerisation

30

Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 3 cm<sup>3</sup> Triisobutylaluminium (pur, 1 2 mmol) mit 30 cm<sup>3</sup> Hexan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propyleins. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 1,8 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 1 80 kg PP/g Metallocen xh. 35

## Patentansprüche

40

1. Geträgertes Katalysatorsystem, enthaltend mindestens eine Metallocenkomponente und mindestens eine Cokatalysatorkomponente und mindestens ein modifiziertes anorganisches Oxid von Silizium, Aluminium oder Gemischen davon, wobei das modifizierte Oxid mindestens eine der Gruppen Stickstoff, Fluor, Phosphor oder Schwefel enthaltende organische Silizium-Reste enthält. 45
2. Geträgertes Katalysatorsystem nach Anspruch 1, wobei das modifizierte anorganische Oxid gleiche oder verschiedene Gruppen mit der allgemeinen Formel

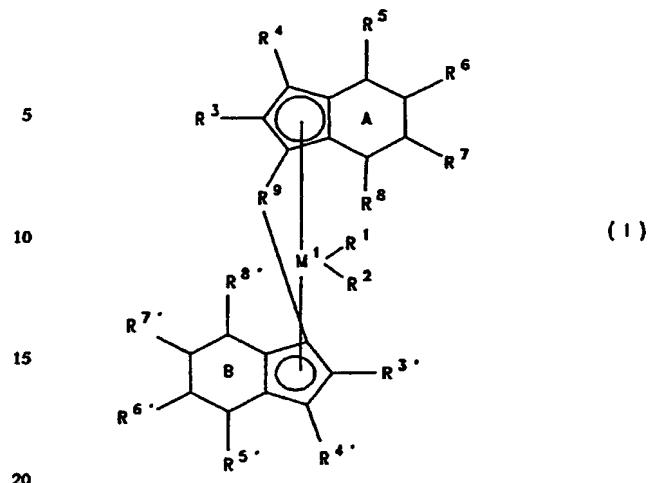
—SiR<sub>n</sub>

50

enthält, worin R gleich oder verschieden eine C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe, wie eine C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, C<sub>2</sub>—C<sub>20</sub>-Alkenylgruppe, C<sub>5</sub>—C<sub>30</sub>-Arylgruppe, C<sub>5</sub>—C<sub>30</sub>-Arylalkylgruppe, C<sub>5</sub>—C<sub>30</sub>-Arylalkenylgruppe, C<sub>5</sub>—C<sub>30</sub>-Alkylarylgruppe, C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkoxygruppe, C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkoxyalkylgruppe, C<sub>5</sub>—C<sub>30</sub>-Alkylaryloxygruppe, C<sub>5</sub>—C<sub>30</sub>-Aryloxygruppe, C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkoxyalkylgruppe, C<sub>5</sub>—C<sub>30</sub>-Alkylaryloxygruppe, C<sub>5</sub>—C<sub>30</sub>-Arylalkylgruppe bedeuten und mindestens einer der Reste eine C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Amino-, Phosphino-, Thio- oder Halogenhaltige Gruppe, wie C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Aminogruppe, C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkylaminogruppe, C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkylaminoalkylgruppe, C<sub>5</sub>—C<sub>20</sub>-Arylaminogruppe, C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Phosphinogruppe, C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkylphosphinogruppe, C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkylphosphinoalkylgruppe, C<sub>5</sub>—C<sub>20</sub>-Arylphosphinogruppe, Thiolgruppe, C<sub>5</sub>—C<sub>20</sub>-Arylthiolgruppe, C<sub>2</sub>—C<sub>20</sub>-Alkenyliothiolgruppe, C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkylthiolgruppe, C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkylthioalkylgruppe, C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkylthioarylgruppe, C<sub>5</sub>—C<sub>20</sub>-Arylthioalkenylgruppe, C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Fluoralkylgruppe, C<sub>5</sub>—C<sub>20</sub>-Fluoroarylgruppe oder C<sub>2</sub>—C<sub>20</sub>-Fluoralkenylgruppe ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist. 55

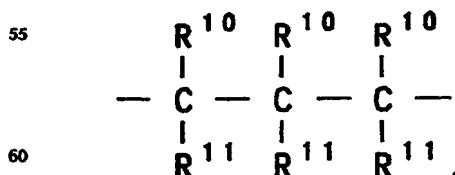
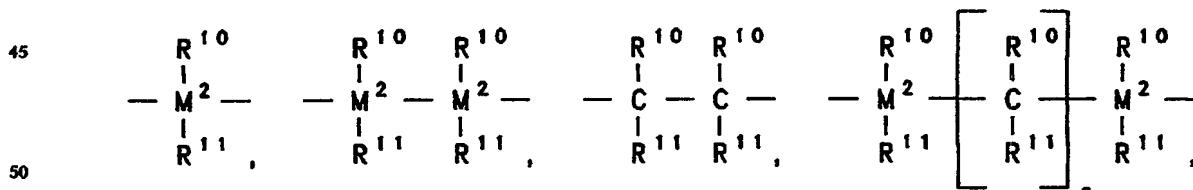
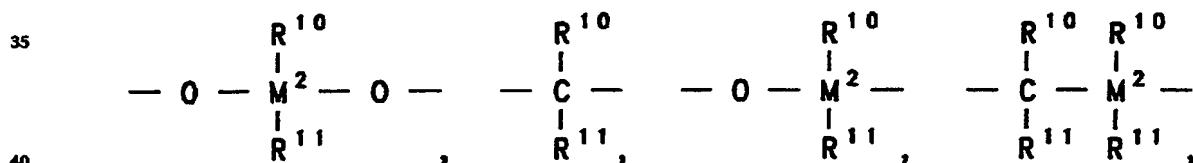
3. Geträgertes Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, wobei R mindestens eine thiohaltige Gruppe, wie eine Thiolgruppe, C<sub>5</sub>—C<sub>20</sub>-Arylthiolgruppe, C<sub>2</sub>—C<sub>20</sub>-Alkenyliothiolgruppe, C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkylthiolarylgruppe oder C<sub>5</sub>—C<sub>20</sub>-Arylthioalkenylgruppe ist. 60
4. Geträgertes Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Metallocenkomponente bevorzugt ein Metallocen der nachstehenden Formel I

65



worin

25  $M^1$  ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,  
 $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6-C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine  $NR^{12}$ -Gruppe, wobei  $R^{12}$  eine  $C_1$  bis  $C_{10}$ -Alkylgruppe oder  $C_6$  bis  $C_{14}$ -Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten,  $R^3$  bis  $R^8$  und  $R^3$  bis  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_{40}$ -Kohlenwasserstoffgruppe, die linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, wie eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe,  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe,  $C_6-C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenylgruppe, bedeuten, oder benachbarte Reste  $R^4$  bis  $R^8$  und/oder  $R^4'$  bis  $R^8'$  mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,  
 30  $R^9$  eine Verbrückung bedeutet, bevorzugt



65 wobei  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine  $C_1-C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist wie eine  $C_1-C_{20}$ -Alkyl-, eine  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkyl-, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxy-, eine  $C_6-C_{14}$ -Aryl-, eine  $C_6-C_{10}$ -Fluoraryl-, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryloxy-, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl-, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkyl-, eine  $C_7-C_{40}$ -Alkylaryl-, oder eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder  $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden und a eine ganze Zahl von Null bis 18 ist,  
 $M^2$  Silizium, Germanium oder Zinn ist, und die Ringe A und B gleich oder verschieden, gesättigt oder

ungesättigt sind.

R<sup>9</sup> kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen.

5. Geträgertes Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Cokatalysatorkomponente mindestens eine Verbindung vom Typ eines Alumininoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung ist, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt. 5

6. Geträgertes Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei zusätzlich eine aluminiumorganische Verbindung enthalten ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysatorsystems nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei mindestens ein Metallocen und mindestens ein modifizierter Träger gemischt werden und das Katalysatorsystem als Pulver oder mit Lösemittel behaftet erhalten wird. 10

8. Verfahren zur Herstellung eines Polymeren in Gegenwart mindestens eines geträgerten Katalysatorsystems nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

9. Verwendung eines geträgerten Katalysatorsystems nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 für die Polymerisation von Olefinen. 15

10. Verwendung eines Polymeren hergestellt nach Anspruch 9 zur Herstellung von Formkörpern wie Folien, Platten, Großhohlkörpern und Rohren.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**